

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06107654 A**

(43) Date of publication of application: **19.04.94**

(51) Int. Cl.

**C07D307/33**  
**B01J 31/24**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **04282203**

(22) Date of filing: **29.09.92**

(71) Applicant: **TOSOH CORP SAGAMI CHEM  
RES CENTER**

(72) Inventor: **FUCHIGAMI TAKAMASA  
GA TOKUKA  
WAKASA NORIKO  
KOGA KAZUYA  
MIYAKE TAKANORI  
KANO YOSHIKI  
SAITO TOSHIHIRO**

(54) **PRODUCTION OF LACTONES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a lactone, especially  $\gamma$ -butyrolactone in high yield under a relatively mild condition, in hydrogenation of a saturated and/or unsaturated dicarboxylic acid anhydride as the raw material.

CONSTITUTION: This method for production of a lactone by hydrogenating a saturated and/or unsaturated dicarboxylic acid anhydride in the presence of a ruthenium-phosphine complex is characterized by the coexistence of silica in the hydrogenation.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107654

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24		X 7821-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
			C 0 7 D 307/32	F

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-282203
(22)出願日	平成4年(1992)9月29日

(71)出願人	000003300
	東ソー株式会社
	山口県新南陽市開成町4560番地
(71)出願人	000173762
	財団法人相模中央化学研究所
	東京都千代田区丸の内1丁目11番1号
(72)発明者	淵上 高正
	神奈川県相模原市南台1-9-2
(72)発明者	賀 徳華
	神奈川県相模原市南台1-9-1
(72)発明者	若狭 のり子
	神奈川県相模原市南橋本3-5-17

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ラクトン類の製造法

(57)【要約】

【目的】原料として飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、比較的温和な条件下、高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供する。

【構成】ルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物がコハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類がγ-ブチロラクトンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特にγ-ブチロラクトンの製造法に関する。γ-ブチロラクトンは溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、触媒として、活性炭に担持したパラジウム触媒を用いる方法（米国特許3, 113, 138号）、ニッケル系触媒を用いる方法（例えば特公昭43-6947号公報）、コバルト-パラジウム系触媒を用いる方法（例えば特公昭58-29142号公報）が知られている。また、均一系触媒を用いて上記触媒反応を行う例も知られており、例えば米国特許3, 957, 827号では $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を用いた水素化反応の例があり、また米国特許4, 485, 246号には、同様の触媒に有機アミンを共存させることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許3, 113, 138号に開示された活性炭担持パラジウム触媒を用いる方法は、原料として無水コハク酸を使用するとγ-ブチロラクトンが比較的高収率で得られるものの、原料に無水マレイン酸を用いると2段反応を必要とし、触媒を反応中に追加しなければならないといった煩雑な操作上の問題がある。

【0005】ニッケル系触媒、コバルト-パラジウム系触媒を使用する方法は、触媒費が比較的安価という利点はあるものの、反応条件が250℃、100kg/cm<sup>2</sup>Gと極めて苛酷である。そのため環状エーテルの生成や脱炭酸等の副反応が進行し、ラクトン類の選択性は必ずしも満足のいくものではない。

【0006】一方、均一系のルテニウム触媒を用いる場合は、比較的温和な条件下で反応が進行するが、触媒活性が低く、反応に長時間を要してしまう。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、原料として飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸無水物を水素

化するにあたり、比較的温和な条件下、高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ルテニウム触媒にシリカを共存させることによって水素化触媒活性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明はルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法に関するものである。

【0010】以下本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明で用いられる原料は、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物である。具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく、この場合にγ-ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0012】また、これら原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどの様な比率で混合されていても良い。

【0013】本発明で用いられる触媒は、ルテニウムホスフィン錯体化合物である。このルテニウムホスフィン錯体化合物としては、例えば、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリ-*n*-ブチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム等が挙げられ、より好ましくはジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムである。

【0014】これらのルテニウムホスフィン錯体化合物は、公知の方法によりルテニウムの無機酸塩、有機酸塩またはルテニウム錯体と有機ホスフィン化合物を直接反応させて合成できる。

【0015】ルテニウムの無機酸塩としては、例えば、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等が挙げられ、有機酸塩としては、例えば、酢酸ルテニウム等が挙げられ、ルテニウム錯体としては、例えば、トリス（アセチルアセトン）ルテニウム、テトラカルボニルルテニウム酸ニカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルル

テニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。

【0016】本発明においてルテニウムホスフィン錯体化合物は、直接有機ホスフィン化合物を加えて反応液中で合成してもよいし、あらかじめ別に合成したものを用いてもさしつかえない。

【0017】本発明の製造方法においてルテニウムホスフィン錯体化合物を合成する際に用いられる有機ホスフィン化合物としては、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリ-*t*-ブチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン等のアルキルアリールホスフィン類、1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン等の2座ホスフィン類などが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0018】有機ホスフィン化合物の使用量は、ルテニウムの無機酸塩、有機酸塩又はルテニウム錯体に対して、0.1から1000モル、好ましくは0.5から100モルの範囲で使用される。又、あらかじめ別に合成したルテニウムホスフィン錯体化合物を用いる場合には、必要に応じて有機ホスフィン化合物を添加してもなくてもよい。有機ホスフィン化合物を添加する場合には1000モル以下、好ましくは100モル以下の範囲で使用される。

【0019】本発明において上述したルテニウムホスフィン錯体化合物の使用量は、反応液中の濃度が反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.00001から100モル、好ましくは0.001から10モルの範囲がよい。

【0020】本発明で用いられるシリカの形状については特に制限はないが、粉末あるいは顆粒状のものが使用でき、表面積は1から700m<sup>2</sup>/g、好ましくは50から400m<sup>2</sup>/gの範囲である。シリカの純度については必ずしも高純度のものを用いる必要はなく、アルミナ等の不純物が含まれても何等差し支えなく、純度95%以上、好ましくは97%以上のものが使用される。

【0021】使用するシリカの量は特に限定されないが、原料に対し0.1~200重量%、好ましくは1~100重量%が良い。

【0022】本発明の方法においては、飽和及び/又は不飽和ジカルボン酸の無水物は、好ましくは溶媒に溶解させた後、反応に供する。溶媒としては、水素化反応に

不活性で、且つ原料と反応せず、また、生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール、1, 4-ブタンジオール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸等の酸性溶媒、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等のアミド類、*N*, *N*, *N*-テトラメチル尿素、*N*, *N*'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。

【0023】溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0024】本発明の方法による反応は、加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、シリカを共存させた回分式または半回分式の液相不均一系の反応方法であっても、あるいは、シリカを充填した固定床加圧流通式の反応方法であっても構わない。

【0025】反応温度は、通常50~300℃、好ましくは120~250℃が選ばれる。これ以上高くしても副反応生成物が増加し好ましくない。逆に温度をこれより低くすると反応速度の面で不利になる。また、水素の圧力は、通常10~150kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは15~120kg/cm<sup>2</sup>Gが選ばれる。これ以上の高圧では装置上、経済上で不必要であり、これ以下では反応速度が遅くなり不利になる。

【0026】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため一概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常1時間以上が必要で、好ましくは1~16時間が良い。これ以上長くても構わないが、この範囲内で反応は終了する。これ以下だと高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~10時間で良い。

【0027】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例限定されるものではない。

【0028】実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、無水マレイン酸98mg(1mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム9.6mg(0.01mmol)、シリカ(富士デビソン(株)製;キャリアクト-10)36mg及びトルエン1mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、50kg/cm<sup>2</sup>Gになるように水素を圧入した。加熱撹拌しながら180℃に昇温し、4時間水素化反応を行った。

5

【0029】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水をバースし反応液を取り出した。シリカをろ別し、ろ液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水マレイン酸に対して、75.5mol%であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1においてシリカを用いなかったこと以外は実施例1と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水マレイン酸に対して、50.7mol%であった。

#### 【0031】実施例2

実施例1において原料として無水コハク酸100mg (1mmol)を用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び分析を行った。その結果 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、86.7mol%であった。

#### 【0032】比較例2

実施例2においてシリカを用いなかったこと以外は実施例2と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、75.6mol%であった。

#### 【0033】実施例3

実施例2においてシリカの添加量を18mgとしたこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。

6

その結果、 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、86.1mol%であった。

#### 【0034】実施例4

実施例2においてシリカの添加量を72mgとしたこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。その結果、 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、82.4mol%であった。

#### 【0035】実施例5

実施例2において実施例1で使用了シリカ36mgを再使用したこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。その結果、 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、86.8mol%であった。

#### 【0036】実施例6

実施例2において反応時間を16時間としたこと以外は実施例2と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラク톤の収率は原料の無水コハク酸に対して、92.0mol%であった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、ルテニウムホスフィン化合物の存在下、シリカ共存下で水素化反応を行うことにより、高収率でラクトン類を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 古賀 一也  
三重県四日市市別名6-7-5  
(72)発明者 三宅 孝典  
三重県四日市市別名3-5-1

(72)発明者 加納 芳明  
三重県四日市市みゆきヶ丘2丁目1504-67  
(72)発明者 斎藤 寿広  
三重県四日市市別名4-14-22